Synthese der Nitrococcussäure

und

Versuche zur Synthese des Ruficoccins.

Zur Kenntniss der Anhydro-Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde der hohen philosophischen

Facultät der Universität zu Erlangen

vorgelegt von

St. D. von Niementowski

aus Zölkiew in Galizien.

MÜNCHEN, 1886.

Druck von M. Ernst (vorm. G. Pöllner).

I. Synthese der Nitrococcussäure

und

Versuche zur Synthese des Ruficoccins.

Auf verschiedenen Pflanzen, hauptsächlich auf den der Gattung Opuntia angehörenden, lebt eine eigenthümliche Art der Schildläuse, bekannt unter den Namen Coccus. Die Weibchen derselben enthalten in bedeutender Menge einen prachtvollen rothen Farbstoff, der seit Jahrhunderten den Färbern bekannt ist. Besonders in Polen, später auch in Preussen, cultivirte man mit grossem Eifer den s. g. Coccus polonicus. Indessen scheint das nördliche Klima dieser Gegenden weniger günstig für die Schildläuse zu sein, da die Mehrzahl derselben und gerade die mit dem höchsten Farbstoffgehalte, die tropischen Gegenden bewohnt. So begegnen wir in Mexico, West- und Ost-Indien, auf Teneriffa, Madeira und Java, der Gattung Coccus cacti coccinelliferi, der s. g. Cochenille, welche noch gegenwärtig in der Färberei vielfach Verwendung findet und zur Darstellung des bekannten Cochenille-Carmins und verschiedener Carminlacke dient.

Die ersten Angaben über die chemische Natur des Cochenillefarbstoffs finden sich bei Dr. John[1]) vor. Später haben sich Pelletier und Caventou[2]) mit diesem Farbstoff öfters beschäftigt, auch Lassaigne, u. A.

[1]) John: Tableaux chimiques du règne animal.

[2]) Pelletier et Caventou: Annal. de Chim. et de Phys. 2 sèr. T. VIII. p. 250.— Journ. de Pharm. 2 sèr. T. IV. p. 193 u. s. w.

Grösseres Interesse erregen erst die Arbeiten von Waren de la Rue[1]), welcher durch Einwirkung der Salpetersäure auf Carminsäure, die Nitrococcussäure gewann. H. Hlasiwetz und A. Grabowski[2]) stellten (1867 J.) die Glycosidnatur der Carminsäure fest, und studirten die Einwirkung geschmolzenen Kalihydrats auf Carminsäure, wobei sie Coccinin, einen chinonartigen Körper der Anthracenreihe, gewannen. Fünf Jahre später zeigten C. Liebermann und W. A. van Dorp[3]), dass durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Cochenille-Carmin, ein Condensationspunkt, das Ruficoccin, entsteht, welches sich von einem Dimethylanthracen ableitet. Hugo Fürth[4]) glaubte durch ein näheres Studium dieses Dimethylanthracens Aufschlüsse über die Constitution des Cochenillecarmins erlangen zu können, — doch gelangte er, was leicht erklärlich ist, auf diesem Wege zu keinen nennenswerthen Resultaten.

Unter allen diesen Abkömmlingen des Cochenillefarbstoffs nimmt für eine künftige Aufklärung seiner Constitution die von Waaren de la Rue vor fast 40 Jahren entdeckte Nitrococcussäure die hervorragendste Stelle ein. Dieselbe ist bisher lediglich durch Behandlung des Farbstoffs der Cochenille mit Salpetersäure dargestellt worden, obwohl 1872 Liebermann und van Dorp zeigten, dass sie als eine Trinitrokresotinsäure aufzufassen ist, und dieser das bei 106° C. schmelzende Trinitrokresol zu Grunde liege.

---

[1]) Warren de la Rue, Ann. Chem. Pharm. 64,1.

[2]) H. Hlasivetz und A. Grabowski: Ann. Chem. Pharm. 141. 229.

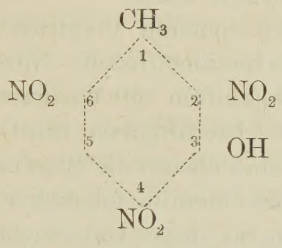
[3]) C. Liebermann und W. A. van Dorp, Ann. Chem. Pharm. 163. 97.

[4]) H. Fürth. Bericht d. d. chem. Gesellsch. B. XVI. p. 2169.

Es lag nun längst nahe, die Nitrococcussäure synthetisch durch Nitrirung von Kresotinsäuren darzustellen. Da aber von den zehn möglichen Kresotinsäuren bereits alle bekannt sind, so ist diese Aufgabe kaum durchführbar, solange keine Anhaltspunkte vorliegen, von welcher der isomeren Kresotinsäuren man auszugehen hat.

Folgende Betrachtungen erlauben aber bezüglich der Constitution der Nitrococcussäure einen sehr wahrscheinlichen Schluss zu ziehen.

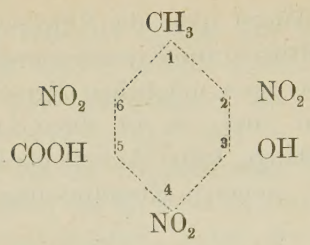
Nölting und Salis[1]) erhielten beim Nitriren der drei isomeren Kresole nur aus dem m-Kresol ein Trinitroderivat, während o- und p-Kresol nur Binitroderivate gaben. Zugleich suchten sie die Stellung der drei Nitrogruppen in ihrem Trinitrokresol zu bestimmen und machten folgende Constitutionsformel desselben sehr wahrscheinlich:



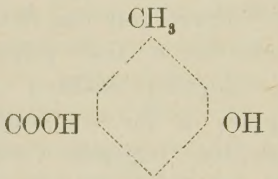
Unter der weiter unten bewiesenen Voraussetzung, dass das Trinitrokresol aus der Nitrococcussäure mit dem Trinitrokresol von Nölting und Salis, wie auch Letztere bereits annahmen, identisch sei, bleibt für die Carboxylgruppe der Nitrococcussäure nur die Stelle 5 übrig; die Constitutionsformel der Nitrococcussäure kann also nur folgende sein:

---

[1]) Nölting und Salis, Ber. der d. chem. Gesell. Bd. XV. p. 1858.



Es war demnach zu erwarten, dass sich ihre Synthese durch Nitriren der vor drei Jahren von Jacobsen[1]) dargestellten symmetrischen m-Oxy-m-Toluylsäure



bewerkstelligen lassen würde.

Zum besseren späteren Vergleich wurde aus dem Bleisalze des Cochenillefarbstoffs Nitrococcussäre und aus dieser durch Erhitzen mit Wasser auf 180° Trinitrokresol dargestellt. Die Angaben von C. Liebermann und van Dorp und ebenso die Warren de la Rue's mit Ausnahme des einen im folgenden näher erörterten Punktes habe ich bei dieser Untersuchung vollkommen bestätigt gefunden.

Trinitrokresolsilber.

Die Beobachtung Warren de la Rue's, dass beim Auflösen von Silberoxyd in einer siedenden Lösung von Nitrococcussäure unter Kohlensäureentwicklung das Silbersalz einer neuen Säure entstehe, erwies sich zwar auch als richtig, indessen ergaben

[1]) O. Jacobsen: B. d. chem. Ges. XIV. 2357.

meine Analysen für das hierbei entstehende Silbersalz von denen Waaren de la Rue's abweichende Zahlen:

I. 0,2233 g. Substanz gaben 0,1971 g. CO_2 und 0,0306 g. H_2O.

II. 0,2988 g. Substanz gaben 0,9927 g Ag.

	Gefunden:			Berechnet für
	v. Niementowski		Warren de la Rue	$C_6H(NO_2)_3(CH_3)(OAg)$.
	I.	II.		
C	24,07	—	23,64	24,00
H	1,52	—	1,26	1,14
Ag	—	31,02	35,47	30,86

Die im Silbergehalt von meinen ziemlich abweichenden Zahlen Warren de la Rue's lassen sich aber einfach dadurch erklären, dass das nitrococcussaure Silberoxyd, wie ein besonderer Versuch zeigte, erst bei längerem Erhitzen mit Wasser vollständig zersetzt wird und Warren de la Rue's Verbindung daher nicht unbeträchtliche Mengen nitrococcussauren Silberoxyds beigemischt waren, welches 43,11 pCt. Silber enthält.

Die Analysen Warren de la Rue's erlaubten ihm seiner Zeit nicht, eine Formel für das neue Silbersalz abzuleiten; dagegen stimmen die von mir mitgetheilten Zahlen gut für Trinitrokresolsilber.

Zum Vergleich wurde dieses Silbersalz aus dem durch Erhitzen der Nitrococcussäure mit Wasser auf 180° gewonnenen Trinitrokresol dargestellt, und es erwies sich vollständig identisch mit dem beim Kochen der Lösung des nitrococcussauren Silbers entstehenden Salze. Die auf beide Arten dargestellten Silbersalze krystallisiren in kleinen gelben, in Wasser und Alcohol leicht löslichen Nadeln, die unter dem Mikroskop als rektanguläre Prismen erscheinen. Setzt man zur heissen wässerigen Lösung derselben Salzsäure, so gibt

das Filtrat beim Erkalten schöne, lange, sehr charakteristische, weisse Nadeln von Trinitrokresol,

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_4(NO_2)_3OH$
N. 17,17 %	17,28 %

welche den richtigen Schmelzpunkt von 106° C zeigen. Nitrococcussaures Silber zerfällt also schon beim Kochen mit Wasser in derselben Weise wie die Nitrococcussäure selbst bei höherer Temperatur. Durch das Silbersalz lässt sich übrigens das Trinitrokresol vorzüglich reinigen.

Naphtalindoppelverbindung des Trinitrokresols.

Auch die Identität des Trinitrokresols aus der Nitrococcussäure mit dem Trinitrometakresol von Nölting und Salis ist es mir gelungen sicher zu beweisen. Zu diesem Zwecke stellte ich die von Nölting und Salis beschriebene Naphtalindoppelverbindung auch aus meinem Trinitrokresol dar.

Dieselbe krystallisirte aus Aceton oder Alcohol in schönen, langen, hellgelben Nadeln, welche bei 126 bis 127° schmolzen, wie dies Nölting und Salis für die von ihnen dargestellte Verbindung angeben.

Dieser Nachweis war um so nothwendiger, als neuerdings von Nölting und Collin[1]) auf Umwegen ein Trinitroorthokresol dargestellt worden ist, das bei 102 schmilzt, dem Trinitrometakresol (Schmp. 106°) also sehr ähnlich ist. Seine Naphtalindoppelverbindung schmilzt aber nach der Angabe von Nölting und Collin schon bei 106°; unterscheidet sich also ganz beträchtlich von der Naphtalindoppelverbindung des Trinitrometakresols.

Hiernach glaubte ich genügende Anhaltspunkte

[1]) Nölting und Collin. Berichte d. d. ch. Ges. XVII, 268.

zu haben, um die Darstellung der Nitrococcussäure auf synthetischem Wege zu versuchen.

Nitrococcussäure aus m-Oxy-m-Toluylsäure.

Die symetrische Oxytoluylsäure wurde aus m-Toluylsäure nach dem von Jacobsen angegebenen Verfahren dargestellt. Ich habe dabei die Angaben von Jacobsen durchweg bestätigt gefunden — nur lässt die Ausbeute an reiner s-Oxytoluylsäure viel zu wünschen übrig.

Die symmetrische Oxytoluylsäure wurde in heisse Salpetersäure (sp. Gew. 1,38) allmählich eingetragen, dann auf dem Wasserbade eingeengt und zur Krystallisation gestellt. Beim Erkalten schied sich eine Säure in schönen Krystallen aus, deren charakteristische Form sie sofort als Nitrococcussäure erkennen liess. Zur Analyse brauchte sie nur einmal aus Wasser umkrystallisirt zu werden.

I. 0,2365 g. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,2918 g. CO_2 und 0,0430 g. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_6 . (NO_2)_3 . (CH_3) . (OH) . (COOH)$
C	33,64	—	33,45 pCt.
H	1,96	—	1,74 „
N	—	14,72	14,63 „

Die Identität dieser Säure mit der Nitrococcussäure ergiebt sich aus folgenden Thatsachen:

Die synthesische Säure krystallisirt mit einem Molekel Krystallwasser,

Gefunden:	Berechnet:
H_2O 5,82	5,90 pCt.

wie dies Warren de la Rue für die Nitrococcussäure aus Cochenille angiebt. Sie ist ebenso wie die Nitro-

coccussäure, sehr leicht löslich in heissem Wasser und in Aether, löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Durch starke Mineralsäuren wird sie aus wässriger Lösung ausgeschieden.

Sie schmilzt wie die Cochenillenitrococcussäure unter Zersetzung in der Nähe von 180°.

Ihr Baryumsalz ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt aus nicht ganz concentrirter Lösung in langen, um ein Centrum gruppirten Nadeln, aus concentrirter dagegen in kleinen, derben Krystallen. Dasselbe habe ich auch bei dem aus Cochenillenitrococcussäure dargestellten Baryumsalze festgestellt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° lieferte auch die synthetische Säure unter Kohlensäureabspaltung Trinitrokresol, dessen Identität mit dem auf gleiche Weise aus Cochenillenitrococcussäure erhaltenen, sich aus folgenden Merkmalen unzweifelhaft ergab:

aus dem Schmelzpunkt von 106°,

aus dem in gelben Prismen krystallisirenden, charakteristischen Silbersalze,

aus der in gelben Nadeln krystallisirenden Naphtalindoppelverbindung, welche bei 126—127° schmolz.

Durch Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd wurde auch die synthetische Nitrococcussäure unter Kohlensäureentwicklung zersetzt.

Das Filtrat lieferte das mehrmals erwähnte Trinitrokresolsilber. Bei Säurezusatz lieferte das Silbersalz das sich charakteristisch ausscheidende Trinitrometakresol vom Schmelzpunkt 106°. Die Naphtalindoppelverbindung auch dieses Trinitrokresols zeigte den richtigen Schmelzpunkt 126—127°.

Die Kohlensäure-Abspaltung beim Kochen von nitrococcussaurem Silberoxyd ist eine recht bemerkenswerthe Reaction. Um Aufschluss darüber zu erlangen,

ob sie etwa von der Stellung der Substituenten der Kresotinsäure herrühre, oder durch die Nitrogruppen veranlasst sei, wurde m-oxy-m-toluylsaures Silber mit Wasser gekocht. Dieses Silbersalz zersetzte sich dabei aber nur wenig; die leichte Abspaltung der Kohlensäure wird also durch die Anwesenheit der Nitrogruppen veranlasst.

Aus der obigen Synthese der Nitrococcussäure ergiebt sich, dass dieselbe als (symmetrisch) Trinitro (symmetrisch-) oxytoluylsäure aufzufassen ist.

Dieser Befund ist für eine spätere Synthese des Cochenillefarbstoff von Wichtigkeit, da man durch denselben die Structur des dem Chochenillefarbstoff zu Grunde liegenden Atomcomplexes kennen gelernt hat.

Uebrigens will ich nicht unerwähnt lassen, dass Beilstein in seinem vortrefflichen Handbuch der organischen Chemie für die Nitrococcussäure bereits die im vorhergehenden bewiesene Constitutionsformel, allerdings nur vermuthungsweise und mit einem Fragezeichen versehen, anführt.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, haben C. Liebermann und W. A. van Dorp im Verlaufe ihrer Arbeit über den Cochenillefarbstoff ein eigenthümliches Condensationsprodukt, das Ruficoccin, dargestellt. Das Ruficoccin lieferte bei der Zinkstaubdestillation einen Kohlenwasserstoff, welcher durch seine Eigenschaften und Analyse scharf als ein Dimethylanthracen charakterisirt wurde. Bei den Analysen des Ruficoccins erhielten Libermann und v. Dorp Zahlen, welche die Wahl zwischen zwei folgenden Formeln liessen:

$$C_{16}H_{12}O_6 \text{ und } C_{16}H_{10}O_6.$$

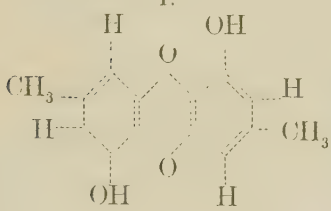
Wenn sich auch diese Chemiker für die letztere Formel entschieden haben, so schien es doch nicht

ganz unwahrscheinlich, dass das Ruficoccin nichts anderes sei, als ein Tetraoxydimethylanthrachinon, von der Zusammensetzung:

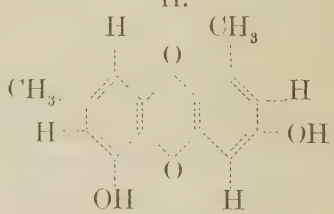
$$(OH)_2 . CH_3 . C_6H \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} C_6H . CH_3 . (OH)_2 = C_{16}H_{12}O_6.$$

Im Hinblick auf die Arbeiten von Schunk und H. Römer[1]), welche aus m-Oxybenzoesäure durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure Oxyantrachinone erhielten, war es zu erwarten, dass auch die sym-Oxytoluylsäure, welche das nächsthöhere Homologe der m-Oxybenzoesäure ist, bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure, Oxymethylanthrachinone liefern würde, welche dem Ruficoccin nahe stehen dürften. In der That verläuft hier die Reaktion ganz in derselben Weise wie bei der m-Oxybenzoesäure; es entstehen hier gleichzeitig alle drei von der Theorie vorausgesehenen Isomeren Dioxydimethylanthrachinone:

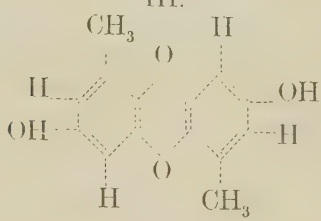
I.



II.



III.



[1]) Schunk und H. Römer. Ber. d. d. ch. Ges. XI, 969 XI. 1196.

Ich hoffte, dass es mir vielleicht gelingen wird, von diesen Dioxydimethylanthrachinonen zum Ruficoccin dem Tetraoxydimethylanthrachinon, zu gelangen, — oder dass ich wenigstens aus dem Studium der, diesen Dioxydimethylantrachinonen zu Grunde liegenden Dimethylanthracenen, Aufschlüsse über die Constitution des Ruficoccins erlangen werde.

Der erwähnte Parallelismus im Verhalten der symmetrischen Oxytoluylsäure gegen concentrirte Schwefelsäure ist so gross, dass ich nicht allein das Verfahren von Schunk und Römer zur Trennung der drei im rohen Anthraflavon enthaltenen Isomeren zur Isolirung der Einzelsubstanzen meines Reaktionsprodukts gleichfalls benutzen konnte, sondern auch die einzelnen Dioxydimethylanthrachinone mit dem jedesmal zugehörigen Dioxyanthrachinon in den meisten Eigenschaften sehr nahe übereinstimmend fand.

Das Condensationsproduct erhält man am schönsten wenn man die Reaktion bei 130 –140° C. sich vollziehen lässt. Beim Eingiessen in Wasser fallen dann tief grün gefärbte Flocken des rohen Dimethylanthraflavons. Aus den Filtraten von demselben kann man durch Ausschütteln mit Aether den noch etwa unveränderten Theil der sym-Oxytoluylsäure rückgewinnen.

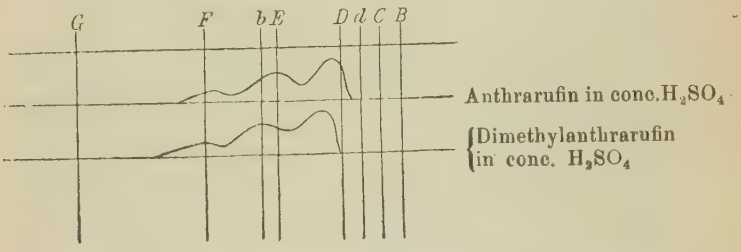
Durch heisses Barytwasser lässt sich das erhaltene Rohproduct in zwei gleiche Theile zerlegen.

Dimethylanthrarufin.

Der in grösster Menge entstehende unlösliche dem Anthrarufin entsprechende Theil[1]) löst sich selbst

[1]) Neben dem Dimethylanthrarufin ist noch ein zweiter in Alkali mit brauner Farbe löslicher, unsublimirbarer Körper vorhanden, der zweifellos analog zu dem beim Anthrarufin von Schunk und Römer (Ber. d. d. ch. Ges. XI. 1176) beobachteten Nebenprodukt ist.

bei Anwendung der geringsten Spuren Substanz; in concentirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe und schöner Fluorescenz des Anthrarufins. Der Unterschied besteht nur darin, dass das Bandenspectrum des Dimethylanthrarufins etwas nach dem blauen Ende des Spectrums hin verschoben erscheint:



Die Alkalilösungen sind goldgelb und zeigen im Spectroskop auch fast dieselben Auslöschungen wie diejenigen des Anthrarufins. Beizen färbt die Substanz nicht. Sie sublimirt in schönen, orangerothen Nädelchen. Aus Benzol umkrystallisirt bildeten dieselben gelbe seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 300°, welche bei der Analyse die Zahlen des Dimethylanthrarufins gaben:

0,1183 gr. Substanz gaben 0,3111 gr. CO_2 und 0,0516 g. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $(OH)(CH_3).C_6H_2\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2.(CH_3)(OH)$
C	71,72 pCt.	71,64 pCt.
H	4,84 „	4,46 „

Bei der Destillation über Zinkstaub giebt das Dimethylanthrarufin reichlich einen dem Anthracen sehr ähnlichen Kohlenwasserstoff, dessen Schmelzpunkt nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 237° C. lag. Genauer ist derselbe bisher nicht untersucht worden,

wahrscheinlich ist er mit dem von Brunner [1]) erhaltenen Dimethylanthracen identisch. Mit Chromsäure giebt er ein anthrachinonähnliches Oxydationsprodukt.

Trägt man das Dimethylanthrarufin in conc. Salpetersäure ein, so lösst es sich darin leicht auf. Beim Eingiessen der Reaktionsmasse in Wasser scheidet sich ein gelber Nitrokörper aus (wahrscheinlich das Tetranitrodimethylantrarufin. Aus den Filtraten von demselben scheiden sich beim Eindampfen charakteristische Krystalle der Nitrococcussäure aus. Diese Beobachtung ist deswegen von Wichtigkeit, weil sie den Nachweis liefert für das Vorhandensein der Methylgruppen im Dimethylanthrarufin.

Acetyldioxydimethylanthrarufin.

$C_{16} H_{10} O_2 (C_2 H_3 O_2)_2$.

Erhalten durch Kochen des Dimethylanthrarufins mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron. Krystallisirt in rosettenartig gruppirten gelben Täfelchen, die bei 236—237° C. schmelzen.

0,1824 g. der bei 110° C. getrockneten Substanz gaben 0,0789 gr. H_2O und 0,4529 gr. CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16} H_{10} O_2 (C_2 H_3 O_2)_2$
C	67,71 pCt.	68,18 pCt.
H	4,80 „	4,54 „

Zur weiteren Verarbeitung des barythaltigen Filtrats vom Dimethylanthrarufinbaryum wurde die Lösung mit Salzsäure gefällt, und der Niederschlag nach dem Auswaschen mit siedendem Alcohol extrahirt. Dabei bleibt die weit schwerer in Alcohol lösliche Dimethylanthraflavinsäure ungelöst, während das Dime-

[1]) C. Brunner: Monatshefte f. Chemie; II. 467.

thylmetabenzdioxyanthrachinon nebst einem Theil der Dimethylanthraflavinsäure in die alkoholische Lösung übergeht.

Dimethylanthraflavinsäure.

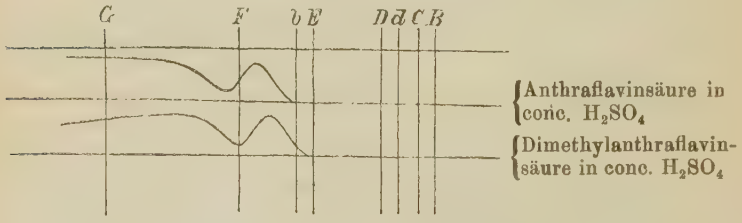
$C_{14} H_6 (CH_3)_2 O_4$.

Sublimirt in Nadeln oder schmalen gezackten Blättchen von gelber Farbe, die bei 360° noch nicht schmelzen und in Benzol unlöslich, in Alcohol und Eisessig schwerlöslich sind.

0,2233 g. der aus Eisessig umkrystallisirten Substanz (bei 120° C. getrocknet) gaben 0,0931 g. H_2O und 0,5858 g. CO_2:

Gefunden:	Berechnet:
C 71,13 pCt.	71,64 pCt.
H 4,63 „	4,46 „

Dieser Körper der in seinen Eigenschaften durchaus an die Anthraflavinsäure erinnert, lösst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und zeigt auch das Bandenspectrum der Anthraflavinsäure, das jedoch etwas nach Roth hin verschoben ist:



Die Alkalilösungen sind gelb und zeigen nur eine Verdunkelung des blauen Theiles des Spectrums. Beizen färbt die Substanz nicht. Ihre Acetylverbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in blassgelben Nadeln, die bei 223° schmelzen.

Zur Isolirung des noch in Lösung befindlichen dritten isomeren Dioxydimethylanthrachinons wurden nun die bräunlich gefärbten Alkoholauszüge noch heiss mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung versetzt, wodurch braungefärbte Flocken gefällt wurden, während das Filtrat eine röthlich gelbe Farbe annimmt. Die Lösung mit etwas Essigsäure versetzt und eingeengt, lieferte gelbe Nadeln, die behufs vollständiger Trennung von der Dimethylanthraflavinsäure mit Benzol extrahirt wurden.

Dimethylbenzdioxyanthrachinon.

$C_{14} H_6 (CH_3)_2 O_4$.

Das aus diesen Benzollösungen gewonnene Dimethylbenzdioxyanthrachinon wurde aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt:

I. 0,1188 g. Substanz gaben 0,0521 g. H_2O und 0,3055 g. CO_2.

II. 0,1175 g. Substanz gaben 0,0583 g. H_2O und 0,3165 g. CO_2.

III. 0,1111 g. Substanz gaben 0,0484 g. H_2O und 0,2867 g. CO_2.

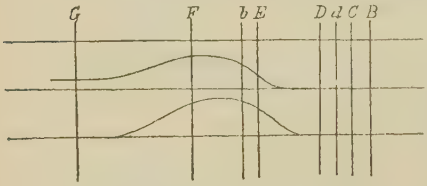
Gefunden:			im Mittel:
I.:	II.:	III.:	
C 70,13	73,46	70,37 pCt.	71,32 pCt.
H 4,87	5,51	4,84 „	5,07 „

Berechnet für $C_{14} H_6 (CH_3)_2 O_4$:

C 71,64 pCt.
H 4,46 „

Aus nicht näher bekannten Ursachen ergaben die einzelnen Analysen der von verschiedener Darstellung stammender Substanz nicht ganz genaue Resultate.

Das Dimethylbenzdioxyanthrachinon krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, sublimirt ebenfalls in dieser Form und schmilzt bei 213° C. Es ist löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzol. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit bräunlich gelber Farbe und zeigt einen verschwommenen Streifen auf E und F. Ich habe gefunden, dass auch das Metabenzdioxyanthrachinon einen ganz analogen, aber mehr nach dem blauen Ende hin liegenden Streifen in Schwefelsäurelösung zeigt, welchen Schunk und Römer[1]) unerwähnt lassen, indem sie nur bemerken, dass es keine Asborptionsbänder liefere.



In Alkali löst es sich mit goldgelber Farbe und absorbirt in dieser Lösung die blaue Seite des Spectrums bis E. Es färbt ebenfalls wie die beiden vorerwähnten Dioxydimethylanthrachinone Beizen nicht.

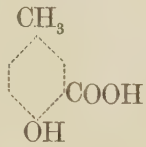
Seine Acetylverbindung krystallisirt aus verdünntem Alcohol in Nadeln, die bei 188° C. schmelzen.

Neben der so grossen Aehnlichkeit des Einwirkungsproduktes der concentrirten Schwefelsäure auf symmetrische Oxytoluylsäure mit dem der m-Oxybenzoesäure, findet doch ein Unterschied in der relativen Ausbeute der einzelnen Isomeren. Während bei dem rohen Anthraflavon die Anthraflavinsäure das Hauptprodukt bildet, entsteht beim Dymethylanthraflavon zum grössten Theil das Dimethylanthrarufin.

---

[1]) Schunk und Römer. Ber. d. d. ch. Ges. XI, 971.

Gleichzeitig mit den beschriebenen Versuchen wurde auch ein anderer Weg eingeschlagen, auf welchem man hoffen durfte zum Ruficoccin zu gelangen. Leider sind die Versuche nach dieser Richtung noch nicht abgeschlossen. Durch die Nitrirung der p-Homosalicylsäure sollte eine mono-Nitrop-Homosalicylsäure dargestellt werden. Diese sollte auf dem üblichen Wege zu einer Dioxymetaluylsäure führen, welche bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure vielleicht das Ruficoccin liefern würde.

Die p-Homosalicylsäure  entsteht in

nicht unbeträchtlichen Mengen bei der Darstellung der sym-Oxytoluylsäure, und läst sich durch Abtreiben mit Wasserdampf nach Jacobsen leicht von derselben trennen und rein erhalten. Behandelt man die p-Homosalicylsäure mit heisser Salpetersäure vom sp. Gew. 1,38, so entsteht wesentlich Oxalsäure. Trägt man sie dagegen in Salpetersäure von sp. Gew. 1,52, und sorgt für gute Kühlung, so scheidet sich beim Eingiessen der Reaktionsmasse in Wasser ein Nitroprodukt in fast farblosen Nadeln aus, welche unter Zersetzung bei 172° C. schmelzen. Die Verbindung aus heissem Wasser umkrystallisirt, erwies sich bei der Analyse als eine Mononitrooxytoluylsäure:

I. 0,2219 g. der bei 80° C. getrockneten Substanz ergaben 0,3958 g. CO_2 und 0,0743 g. H_2O.

II. 0,1455 g. Substanz (getr. bei 80°) gaben 9,75 cc. Stickstoff bei 18° C. und 750,4 mm Barometerstand.

	Gefunden:	Berechnet:
C	48,64 pCt.	48,73 pCt.
H	3,72 „	3,55 „
N	7,64 „	7,10 „

Indessen entsteht unter gewissen noch nicht näher ermittelten Umständen bei der Nitrirung der p-Homo salicylsäure mit der Salpetersäure vom sp. Gew. 1,52 keine einheitliche Substanz. Man bemerkt dies schon beim Umkrystallisiren des Reactionsprodukts aus Wasser. Ein Theil desselben löst sich nämlich unter heissem Wasser zu öligen Tropfen, welche beim Filtriren auf dem Filter zurückbleiben, während die Mononitroverbindung vom Schmpkt. 172° C. sich beim Erkalten der Filtrate ausscheidet. Die ölige Verbindung lieferte bei der Analyse genau für ein Dinitrokresol stimmende Zahlen, indessen muss es vorläufig unentschieden bleiben, welche Constitution diesem Dinitrokresol zukommt.

I. 0,2607 g. Substanz gaben 0,4028 g. CO_2 und 0,0781 g. H_2O.

II. 0,2311 g. Substanz gaben 27,5 cc. N bei 19,5° C. und Barometerstand 768,2 mm.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_6N_2O_5$:
C	42,13 pCt.	—	42,42 pCt.
H	3,32 „	—	3,03 „
N	— „	13,95 pCt.	14,14 „

Die im vorhergehenden beschriebenen Versuche sind im Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin im Winter-Semester 1884/5 ausgeführt worden. Es sei mir gestattet an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. C. Liebermann und dessen Assistenten Herrn Stanisl. von Kostanecki für die manchen mir ertheilten werthvollen Rathschläge bestens zu danken.

II. Zur Kenntniss der Anhydroverbindungen.

Im Jahre 1872 fand F. Hobrecker[1]), dass bei der Reduktion gewisser acetylirter Nitramine eine eigenthümliche Art von Verbindungen entsteht, die sich den von A. W. Hofmann[2]) zuerst beobachteten Anhydrobasen anreiht.

Hobrecker erhielt z. B. bei der Reduktion eines Nitracetamidotoluols

$$HC_3 . C_6 H_3 \begin{cases} NO_2 \\ NH . CO . CH_3 \end{cases}$$

kein Acetdiamidotolnol:

$$CH_3 . C_6 H_3 \begin{cases} NH_2 \\ NH . CO . CH_3 \end{cases}$$

sondern eine Verbindung, die sich vom Acetdiamidotoluol durch minus ein Molekel Wasser unterscheidet. Dieser Verbindung schrieb Hobrecker folgende Constitution zu:

$$CH_3 . C_6 H_3 \begin{cases} NH \\ N \end{cases} \Big\rangle C_2 H_3$$

und benannte sie demgemäss Aethenyldiamidotoluol.

Den späteren ausgezeichneten Arbeiten von Hübner und dessen Schülern verdanken wir hauptsächlich

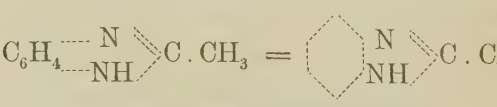
[1]) Hobrecker: Ber. d. d. chem. Ges. V, 920.

[2]) A. W. Hofmann: Ber. d. Acad. z. Berlin 1865, 649; — Jahresbericht für Chemie 1865, 414.

den Nachweis, dass nur die Säureamide der Orthodiamidoverbindungen derartige Anhydrobasen liefern. Es waren dies namentlich die von Hübner veranlassten Arbeiten von Chichester A. Bell[1]), L. Mears[2]), Sennewald[3]), Stöver[4]) u. A., dann die Beobachtungen von Ladenburg[5]) und auch schon die älteren von Hobrecker[6]), durch welche auf mehreren der Para- und Meta-Reihe angehörenden Diaminen nachgewiesen wurde, dass sie in Anhydroverbindungen nicht überführbar sind.

Indessen sind wir bis jetzt trotz dieser ausgedehnten Untersuchungen über Anhydroverbindungen noch wenig fortgeschritten in der Erkenntniss ihrer Structur; wir wissen nämlich nicht, in welcher Weise der Wasseraustritt aus einem acetylirten, resp. benzoylirten etc. Diamin, bei dessen Condensation zur Anhydrobase stattfindet. Allerdings ist das ganz gleichgültig bei solchen Verbindungen, welche ausser der Anhydrogruppe

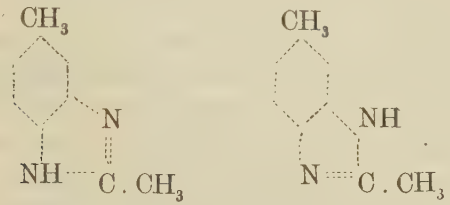
im Kohlenwasserstoffrest X keine andere Substituenten enthalten, also z. B. beim Anhydroacetdiamidobenzol



Sowie nur aber die Wasserstoffatome dieser Kohlenwasserstoffgruppe durch andere Elemente resp. Atom-

[1]) Chich. A. Bell: Ber. VII., 497 und 1504.
[2]) L. Mears: daselbst IX., 774.
[3]) Sennewald: daselbst IX., 774.
[4]) Stöver: Ann. Chem. Pharm. 208, 300.
[5]) Ladenburg: Ber. VIII, 677.
[6]) Hobrecker: l. c.

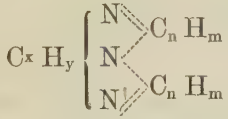
gruppen ersetzt werden, ergiebt sich auch sofort die Möglichkeit mehrerer isomeren Verbindungen. So z. B. leiten sich vom m-p-Toluylendiamin zwei isomere Anhydracetdiamidotoluole ab:



je nachdem die CH_3-gruppe im Benzolkern sich in der para-Stellung zur Imid-Gruppe oder zum Stickstoffatom der Anhydrogruppe befindet

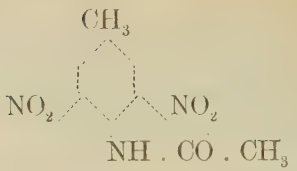
Somit wissen wir auch nicht welche von diesen beiden Formeln der von Hobrecker zuerst aus Nitracetamidotoluol dargestellten Verbindung in der That zukommt.

Zur Entscheidung dieser Fragen etwas beizutragen hoffte ich durch ein näheres Studium der Einwirkung der Säureanhydride auf ortho-Amidoanhydroverbindungen, ein Weg, auf welchem auch zugleich der Aufbau der Dianhydroverbindungen von der allgemeinen Formel

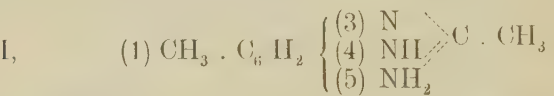


möglicherweise zu erlangen war.

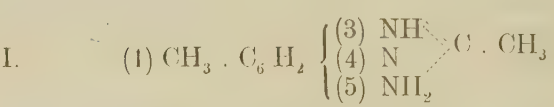
Als Ausgangsmaterial zu meinen Versuchen habe ich das Dinitro-p-acettoluid gewählt, von der Constitution:



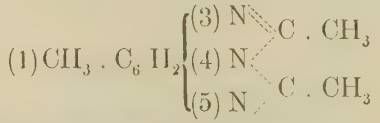
welches also die beiden Nitrogruppen in der benachbarten Stellung zur Acetamidgruppe enthält. Bei der Reduktion dieser Verbindung sollte sich nach der Hobrecker'schen Reaktion ein Amidoanhydracetdiamidotoluol bilden (Aethenyltriamidotoluol), welches eine der beiden folgenden Structurformeln besitzen konnte:



oder



Von einer Verbindung von der ersten (I) Formel konnte man erwarten, dass sie als Endprodukt andauernder Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein Diäthenyltriamidotoluol



ergeben würde; während die Entstehung einer Dianhydroverbindung aus einem nach der zweiten (II) Formel zusammengesetzten Körper sich ohne Annahme einer vorhergehenden Umlagerung in die erste Form nicht erklären liesse.

Darstellung u. Reduction des v-s-Dinitro-p-acettoluids.

Bei der Darstellung des v-s-Dinitro-p-acettoluids folgte ich der von Beilstein und Kühlberg[1]) angegebenen Vorschrift. Nach derselben trägt man 1 Th. gepulverten p-Acettoluids in 4 Th. abgekühlter rauchender Salpetersäure vom sp. Gew. 1,52. Das Reaktionsprodukt giesst man nachher ins Wasser, trocknet und behandelt mit Aether, welcher das gleichzeitig entstandene Mono-nitro-p-acettoluid in Lösung bringt, während das Dinitro-p-acettoluid ungelöst bleibt. Dasselbe ist schon nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus Alcohol ganz rein. Es ist dabei zweckmässig, nicht mehr als 25 gr. Acettoluid in einer Portion zu nitriren, und die Temperatur darf nicht über 5° C. steigen. Man erhält dann an reinem Dinitroprodukt bis 66% vom Gewichte des angewandten Acettoluids.

Will man die Bildung von Mononitro-p-acettoluid möglichst vermeiden, so muss man auf 1 Th. Acettoluid, 6 Th. Salpetersäure (sp. G. 1,52) anwenden, oder auch Acettoluid in ein Gemisch von 4 Th. Salpetersäure (s. G. 1,52) und 4 Th. conc. Schwefelsäure eintragen. Indessen muss man dann die Temperatur von 5° C. noch peinlicher innehalten, da die Einwirkung sehr heftig ist.

Reduktion des Dinitroacettoluids. 1 Th. der Dinitroverbindung wurde in einem geräumigen Kolben in 8 Th. conc. Salzsäure suspendirt und dazu allmählig 3 Th. Zinn eingetragen. Dabei steigt die Temperatur des Gemisches sehr rasch bis zum Aufkochen und das Dinitroacettoluid geht in Lösung. Es wurde nun der Kolben noch etwa eine Stunde auf dem Sandbade erhitzt, darauf der Inhalt in einer Schale zur Trockne

1) F. Beilstein und A. Kuhlberg: Ann. Chem. Pharm. 158, 341.—

abgedampft, mit Wasser aufgenommen und Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die vom Schwefelzinn befreiten Lösungen wurden nun rasch bis zur Syrupconsistenz eingedampft, und in der Kälte stehen gelassen. Es scheiden sich dann nach einiger Zeit, schneller beim Reiben mit dem Glasstabe dicke, concentrisch gruppirte Nadeln des salzsauren Salzes des Reduktionsproduktes. Dieselben wurden nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alcohol, aus welchem man sie rein weiss erhält, analysirt:

I. 0,2024 g. der bei 110° C. getrockneten Substanz gaben 0,1365 g. AgCl.

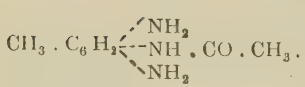
II. 1,3482 g. der bei 110° C. getrockneter Substanz ergaben 0,9037 g. AgCl.

III. 1,4035 g. der lufttrockenen Substanz verloren bei 110° C. 0,0550 g. am Gewicht.

Gefunden:

I.	II.
16,68p Ct. Cl.	16,58 pCt. Cl.

Berechnet für



16,47 pCt. Cl.	17,97 pCt. Cl.

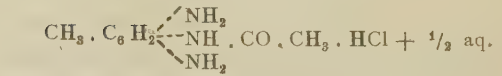
Krystallwasserbestimmung:

Gefunden:

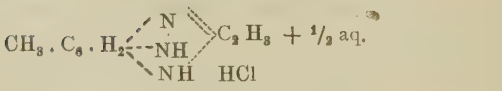
III.

3,91 pCt. H_2O

Berechnet für



4,00 pCt. H_2O



4,35 pCt. H_2O

Dieses salzsaure Salz ist in Aether, Aceton und Benzol unlöslich, löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Versetzt man es mit Platinchlorid so entsteht ein dicker, fast schwarzer Niederschlag.

Ammoniak oder Natronlauge fällen in wässerigen Lösungen dieses Salzes grau gefärbte Flocken der freien Base. Dieselben wäscht man auf einem Filter mit etwas Wasser aus, und trocknet auf porösem Porzellan. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alcohol bekommt man schliesslich die Substanz in hübschen perlmutterglänzenden Stäbchen, welche ein Molekel Krystallwasser enthalten.

Krystallwasserbestimmung:

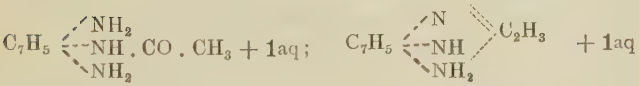
I. 0,2911 g. der lufttrockenen Substanz verloren bei 140—150° C.: 0,0275 g. Wasser.

II. 0,3138 g. der lufttrockenen Substanz verloren bei 110° C.; 0,0293 g. Wasser.

Gefunden:

I.	II.
9,44 pCt. H_2O;	9,33 pCt. H_2O;

Berechnet für:



9,13 pCt. 10,05 pCt.

Elementaranalysen:

I. 0,2261 g. einer noch nicht ganz reinen bei 125° C. getrockneten Substanz gaben 0,1343 g. H_2O und 0,4835 g. CO_2.

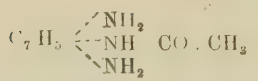
II. 0,2078 g. der bei 110° C. getrockneten Substanz gaben 0,1215 g. H_2O und 0,4640 g. CO_2.

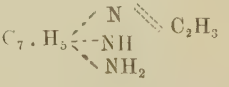
III. 0,1960 g. Substanz getrocknet bei 140—150° C. gaben 0,1141 g. H_2O und 0,4330 g. CO_2.

IV. 0,2390 g. Substanz, getrocknet bei 140—150° C., gaben bei 25° C. und 755,5 mm. Barometerstand 48,7 cc. feuchten Stickstoffs.

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
H	6,60 pCt.	6,49 pCt.	6,50 pCt.	—
C	58,32 „	60.89 „	60,25 „	—
N	—	—	—	22,94 pCt.

Berechnet für





H	7,26 pCt.	6,83 pCt.
C	60,33 „	67,08 „
O	23,46 „	26,08 „

Die Analysen ergaben somit für die vorliegende Base die Zusammensetzung eines Diamidoacettoluids, ein um so mehr überraschendes Resultat, als dass das salzsaure Salz dieser Base nur ein Molekel Salzsäure enthält. Offenbar ist die Sachlage hier eine ähnliche wie bei dem Benzdiamidoparatoluidid

1. $CH_3 . C_6H_2 . p(NH . COC_6H_5) m NH_2 . m NH_2$

für dessen salzsaures Salz Kelbe ebenfalls nur 1 Mol. HCl fand.[1]) Diese Eigenthümlichkeit erklärt Hübner durch die Annahme, dass: »ein zuerst entstandenes benzoylirtes Triamid Wasser abgegeben hat und in das Salz einer Amidoanhydrobase übergegangen ist.« Es scheint mir wenig wahrscheinlich, dass bei der Darstellung des salzsauren Salzes die Wasserabspaltung stattfindet — mass-

[1]) H. Hübner: Ann. Chem. Pharm. 208, 318.

gebend würde dafür die Ausscheidung der freien Base — ein Versuch, welchen Kelbe nicht ausgeführt hat. Wäre die Hübner'sche Annahme richtig, so würde man aus dem von Kelbe analysirten salzsaurem Salze kein Benzdiamidoparatoluidid rückgewinnen können, sondern die entsprechende Amidoanhydrobase.

Aus dem von mir beschriebenen salzsauren Salze schied Ammoniak, wie aus dem mitgetheilten hervorgeht, einen Diamidoacettoluid aus, und nicht eine Amidoanhydrobase, wie nach der Analyse des Salzes zu erwarten war. Es scheinen somit derartige acetylirte resp. benzoylirte Triamine schwach basische Eigenschaften zu besitzen — was vielleicht durch die gegenseitige Stellung der Amidgruppen bedingt ist.

Das Diamidoparaacettoluid ist in Wasser fast gar nicht löslich; löslich in Eisessig und siedendem Alcohol. Schwer löslich in siedendem Aceton, unlöslich in Benzol und Aether. Es besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; im Capillarrohr erhitzt fängt es sich bei etwa 250° zu schwärzen und schmilzt erst bei 262—264° unter gleichzeitiger Zersetzung. Auch bei monatelangem Liegen an der Luft verändert sich die Substanz nicht.

Bei dreistündigem Erhitzen mit conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. wurde die Acetylgruppe aus dem Diamidoparaacettoluid nicht abgespalten. Diese grosse Beständigkeit der Verbindung findet seine Erklärung darin, dass die conc. Salzsäure bei so hoher Temperatur auf Diamidoacettoluid zuerst wasserentziehend einwirkt und dasselbe in das beständigere salzsaure Amidoaethenyltoluylendiamin überführt.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure liefert Diamidoacettoluid einen kirschrothen Farbstoff, welcher

durch Natriumacetat in braunen, amorphen Flocken gefällt wird, in Säuren und Alkalien gleich leicht löslich ist, ebenso löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Treibt man das Erhitzen des Diamidoacettoluids mit verdünnter Salpetersäure zu weit, so verschwindet auf einmal unter Entwickelung brauner Dämpfe der Stickoxyde die rothe Farbe der Lösung, und beim Eingiessen in Wasser fällt ein Nitrokörper in gelben Flocken aus.

Amidoaethenyltoluylendiamin

(Amidoanhydracetdiamidotoluol, Aethenyltriamidotoluol)

Als bei einem Reduktionsversuch auf 1 Th. Dinitro-p-acettoluid, 10 Th. concentrirter Salzsäure und 5 Th. Zinn angewandt wurden, und nachdem die erste stürmische Reaktion sich eingestellt hat, noch 5 Stunden lang auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt wurde, schied sich aus den stark eingedampften entzinnten Lösungen des Reaktionsproduktes ein in anscheinend dem rhombischen System angehörenden Tafeln krystallisirendes Chlorhydrat aus. Aus alkoholischen Lösungen scheidet sich dasselbe in schneeweissen zu Drusen vereinigten Nadeln aus. Versetzt man die wässrigen Lösungen dieses salzsauren Salzes mit Ammoniak, so fallen ölige Tropfen einer Base zu Boden, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. Die so erhaltene Krystallmasse wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt, wodurch man sie schliesslich in durchsichtigen, sehr gut ausgebildeten, dem monoklinen System angehörigen Krystallen erhielt.

Die krystallographischen Messungen, welche ich Herrn Prof. Dr. K. Haushoffer verdanke, theile ich im Folgenden mit:

»Krystallsystem monoklin

$a : b : c = 1{,}5813 : 1 : 0{,}8216,$

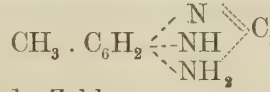
$\beta = 83^0\,44'.$

Kleine lebhaftglänzende Krystalle der Combination $\infty P \propto$ (b), ∞P (p), —P (o), gewöhnlich tafelförmig nach $\infty P \infty$; selten eine Andeutung von $\infty P \infty$.

Gemessen:		Berechnet:	
p : o =	*136° 1′	— —	(vorn)
p : b =	*147° 29′	— —	
b : o =	*124° 32′	— —	
p : o =	102° 40′	102° 57′	(hinten).

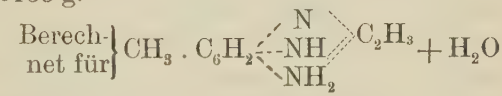
Eine Auslöschungsrichtung auf b schneidet die Kante bp unter ca. 33° (im stumpfen Winkel b).«

Beim Erhitzen auf 90--100° C. schmilzt die Verbindung unter Verlust eines Molekels Krystallwassers und erstarrt nachher beim Erkalten zu einer glasigen klaren, durchsichtigen Masse. Bei der Analyse ergab dieselbe für ein Amidoaethenyltoluylendiamin (Aethenyltriamidoluol)



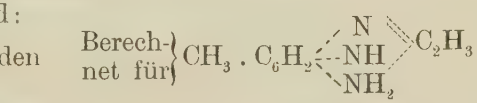
genau stimmende Zahlen;

I. 0,1537 g. Substanz verloren beim Trocknen bei 100° C.: 0,0155 g.

Gefunden — Berechnet für 

H_2O . . 10,08 pCt. . . . . 10,05 pCt.

II. 0,1323 g. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 31,3 cc feuchten Stickstoffs bei 20° C. und 729 mm. Barometerstand:

Gefunden — Berechnet für 

N . . . 26,05 pCt. . . . . 26,08 pCt.

III. 0,2147 g. der lufttrocknen Substanz gaben 0,1476 g. H_2O und 0,4718 g. CO_2.

Gefunden Berechnet für $CH_3 . C_6H_3 \begin{cases} N \\ NH \\ NH_2 \end{cases} C_2H_3 + 1H_2O$

H . . 7,63 pCt. . . . . 7,36 pCt.
C . 59,93 pCt. . . . . 60,33 pCt.

Das Aethenyltriamidotoluol ist in siedendem Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und Benzol. Es schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 100° C.

Acetylaethenyltriamidotoluol.

Das Diamidoacettoluid veränderte sich auch nach mehrstündigem Kochen mit Eisessig am Rückflusskühler nicht. Es wurde somit zur Acetylirung das Acetylchlorid angewandt. Giesst man dasselbe auf das bei 100° getrocknete Diamidoacettoluid, so geht alles unter starker Wärmeentwickelung in Lösung. Um die Reaktion zu Ende zu führen, wurde noch das Ganze vier Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 140° C erhitzt. Das Rohr, welches von einer krystallinischen Masse und einem dunklen Oel erfüllt war, öffnete sich ohne Druck. Das überschüssige Acetylchlorid wurde abdestillirt und der Rückstand aus sehr wenig Alkohol umkrystallisirt. Bei längerem Stehen schieden sich aus demselben kurze und derbe Nadeln aus, welche unscharf bei 130—150° schmolzen. Dieselben wurden nun mit Aether gewaschen und abermals aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen jetzt bei 166° C.

Unterdessen ist es mir aber gelungen, auf einem viel kürzeren Wege denselben Körper in grösseren zu Analysen ausreichenden Mengen zu gewinnen.

Erhitzt man nämlich das Diamidoacettoluid mit Essigsäurehydrid etwa fünf Minuten lang zum Kochen und

lässt es erkalten, so gesteht in Kurzem die ganze Masse zu einem Brei weisser Nadeln. Dieselben wurden durch Absaugen von überschüssigem Essigsäureanhydrid befreit, auf porösem Porzellan getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Beim Erkalten der Benzollösungen schieden sich sehr schöne, concentrisch gruppirte, atlasglänzende, weisse Nadeln aus, welche bei 166° C. schmolzen.

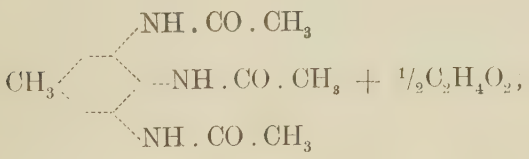
I. 0,2062 g. Substanz (lufttrocken) gaben 0,1162 g. H_2O und 0,4296 g. CO_2.

II. 0,0747 g. Substanz (lufttrocken) gaben 9,8 cc. feuchten Stickstoffs bei 23° C. und 718 mm. Barometerstand.

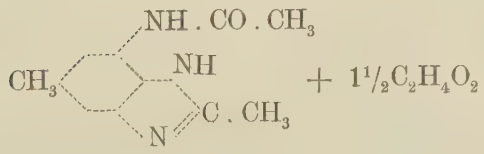
	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{19}N_3O_4$
H . . .	6,26 pCt.	6,48 pCt.
C . . .	56,82 pCt.	57,26 pCt.
N . . .	14,02 pCt.	14,33 pCt.

Aus diesen Analysen berechnet sich die einfachste Formel $C_{14}H_{19}N_3O_4$. Sucht man nach einer, diesem analytischem Ergebnisse Rechnung tragenden Constitutionsformel, so ergiebt sich die Möglichkeit folgender drei Formeln:

I.



II.



III.

Die erste dieser Formeln ist ausgeschlossen durch die Thatsache, dass auch das Aethenyltriamidotoluol

bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid dieselbe bei 166° C. schmelzende Verbindung liefert.

Um zwischen den beiden übrigen Formeln, von denen die eine die bei 166° C. schmelzende Substanz als Acetyläthenyltriamidotoluol, die andere als Diaethenyltriamidotoluol (Dianhydracettriamidotoluol) erscheinen lässt, zu entscheiden, war es nöthig

1. das Verhalten der Verbindung bei höherer Temperatur und
2. die Einwirkung der concentrirten Salzsäure oder auch der Alkalien auf dieselbe, zu studieren.

Was nun den ersten Punkt anbetrifft, so konnte man auch bei wochenlangem Trocknen der Verbindung bei einer 110° C. nicht übersteigenden Temperatur keine Gewichtskonstanz erzielen. Bei 130—140° tritt schon eine tiefergreifende Zersetzung ein — wie dies die Analysen der Substanz beweisen, welche so lange getrocknet war, bis sie 32,04 pCt. von ihrem Gewicht verloren hat:[1])

---

[1]) Die Formel

+ 1 1/2 $C_2H_4O_2$ entspricht der Gewichtsverlust von 30,71 pCt. — während der Formel

+ (1 1/2 $C_2H_4O_2$ + H_2O)

36,86 pCt. entsprechen.

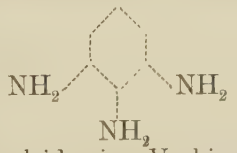
1) 0,2252 g. Substanz gaben 0,1181 g. Wasser und und 0,5121 g. Kohlensäure.

2) 0,1189 g. Substanz gaben 19,0 cc. feuchten Stickstoffs bei 720 mm. Barometerstand und 20° C.

	Gefunden:	Berechnet für:	
		$CH_3.C_6H_3(NH.COCH_3)(N_2H.C_2H_3)$;	$CH_3C_6H_3(N_3.C_4H_6)$
H	5,82 pCt.	6,40 pCt.	5,94 pCt.
C	62,01 pCt.	65,02 pCt.	71,35 pCt.
N	17,39 pCt.	20,68 pCt.	22,70 pCt.

In Anbetracht dessen, dass die meisten Anhydroverbindungen unzersetzt flüchtig sind, wurde auch die vorliegende Substanz der Destillation unterworfen. Erst bei einer der Rothgluth naheliegenden Temperatur tritt unter starkem Aufblähen der Masse, die Entwicklung gelber Dämpfe ein, welche in der Vorlage zu einer glasigen braunen Masse erstarren. Gleichzeitig tritt deutlicher Geruch nach Acetamid auf, — wohl ein Zeichen der vor sich gehenden Zersetzung. Im Kolben bleibt eine voluminöse Kohle zurück. Das Destillat konnte ich der geringen Menge halber, weder weiter reinigen noch analysiren.

Von besonderem Interesse war das Studium des Verhaltens der bei 166° C. schmelzenden Substanz gegen concentrirte Salzsäure. Im Jahre 1877 hat nämlich H. Salkowski in Gemeinschaft mit C. Rudolph[1]) gefunden, dass bei zehnstündigem Kochen des von der Chrysanissäure sich ableitenden Triamidobenzols, von der Constitution



mit Essigsäureanhydrid, eine Verbindung von der Zusammensetzung:

$$C_6H_3(NH.C_2H_3O)(N_2H.C_2H_3) + 2H_2O$$

1) H. Salkowski; Ber. d. d. chem. Ges. X, 1692

entsteht, welche beim Behandeln mit Salzsäure in das salzsaure Salz des Aethenyltriamidobenzols übergeht.

$$C_6H_3(NH \cdot C_2H_3O)(N_2H \cdot C_2H_3) + H_2O + 2HCl = C_2H_3O \cdot OH + C_6H_3(NH_2 \cdot HCl)(N_2H \cdot C_2H_3) \cdot HCl.$$

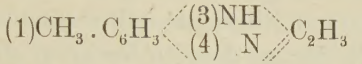
Es war nun sehr wahrscheinlich, dass auch die von mir dargestellte Verbindung durch concentrirte Salzsäure in salzsaures Aethenyltriamidotoluol übergeführt wird. In der That erhielt ich durch mehrstündiges Kochen der fraglichen Substanz mit concentrirter Salzsäure die anscheinend dem rhombischen System angehörenden, sehr dünnen Täfelchen, welche unter dem Mikroskop die charakteristischen Abstumpfungen der spitzen Ecken zeigten, welche ich manchmal auch bei salzsaurem Aethenyltriamidotoluol beobachtet habe. Versetzt man die wässrige Lösung dieses salzsauren Salzes mit Ammoniak, so krystallisirt in kurzer Zeit das Aethenyltriamidotoluol aus, welches durch Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse als solches erkannt wurde.

Die ursprüngliche, bei 166° schmelzende Verbindung kann somit nichts anderes sein als das Acetyläthenyltriamidotoluol, welches noch anderthalb Molekül Krystalleisessig enthält.

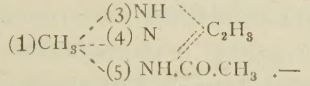
Auf Grund dieser und H. Salkowski's früher erwähnter Beobachtung erscheint es sehr wahrscheinlich, dass bei der Condensation eines acetylirten resp. benzoylirten u. s. w. o-Diamins zur Anhydrobase der Wasseraustritt in der Weise stattfindet, dass das Sauerstoffatom des Carbonyls mit zwei Wasserstoffatomen verschiedener Amoniakreste austritt.

Die Richtigkeit der Regel vorausgesetzt, würde

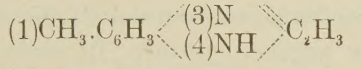
dem Hobrecker'schen Aethenyltoluylendiamin die Formel



zukommen müssen, dem beschriebenen Acetyläthenyltriamidotoluol die Formel



Zu einer mit dem Hobrecker'schen Aethenyltoluylendiamin isomeren Verbindung von der Constitution



wird man vielleicht vom p-nitro-m-acetoluid durch Reduktion gelangen können. Versuche nach dieser Richtung behalte ich mir vor.

Nitroäthenyltoluylendiamin,

(1) CH_3 . C_6H_2 [(3) NH . C_2H_3 . (4) N] (?) NO_2 .

Es war von Interesse zu erfahren, ob man vom Aethenyltoluylendiamin ausgehend zu demselben Aethenyltriamidotoluol gelangen könne, wie vom Dinitroacettoluid.

Zu dem Ende wurde aus Mono-m-nitroacettoluid nach Hobrecker's Angaben das Aethenyltoluylendiamin dargestellt. Dasselbe wurde unter Kühlung in die vierfache Gewichtsmenge Salpetersäure (spec. Gewicht 1,52) eingetragen, in der es sich ohne merkliche Temperaturerhöhung löste. Das Reaktionsprodukt wurde dann in das etwa fünf- bis zehnfache seines Volumens kalten Wassers gegossen und einige Stunden stehen gelassen. Es scheiden sich dann röthliche Nädelchen

eines, wie Ladenburg[1]) angiebt, salpetersauren Nitroäthenyltoluylendiamins aus, aus deren wässiger Lösung Ammoniak das freie Nitroaethenyltoluylendiamin ausfällt. Da indessen die Menge des sich freiwillig ausscheidenden Nitrats ziemlich gering war, so wurden die Filtrate von demselben mit Soda neutralisirt. Dabei fallen harzige Klumpen aus, welche abfiltrirt, in siedendem, ammoniakhaltigem Wasser gelöst, noch bedeutende Mengen von reinem Nitroäthenyltoluylendiamin ausscheiden.

Das Nitroäthenyltoluylendiamin scheint Ladenburg nicht in den Händen gehabt zu haben, weswegen ich die Verbindung analysirte und die Eigenschaften desselben hier angeben möchte. In siedendem Wasser ziemlich löslich, scheidet sich dieser Körper beim Erkalten der Flüssigkeit fast völlig aus in hübschen, zu Büscheln vereinigten, derben Nadeln, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser ihren gelben Farbenton völlig verlieren. In gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Eisessig ist die Substanz grösstentheils, besonders in der Hitze sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 201—202° C. und enthält kein Krystallwasser.

I. 0,2156 g. Substanz bei (110° C. getrocknet) gaben 0,4496 g. Kohlensäure und 0,0981 g. Wasser.

II. 0,0985 g. Substanz (lufttrocken) gaben 18,8 ccm. feuchten Stickstoffs bei 20° C. und 720 mm. Barometerstand.[2])

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_9H_9N_3O_2$
C	56,78 pCt.	—	56 54 pCt.
H	5,05 „	—	4,71 „
N	— „	20,77 pCt.	21,98 „

[1]) A. Ladenburg: Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 677.

[2]) Der etwas zu niedrig gefundene Stickstoffgehalt ist wohl durch geringen Feuchtigkeitsgehalt der Substanz zu erklären.

Das Reduktionsprodukt dieses Nitroäthenyltoluylendiamins in reinem Zustande zu gewinnen, gelang es mir bis jetzt nicht. Ebenso hat die Reduktion des Dinitroacettoluids mit alkoholischem Schwefelammonium bis jetzt kein bestimmtes Resultat ergeben.

Es muss somit vorläufig unentschieden bleiben, welche Constitution dem beschriebenen Nitroäthenyltoluylendiamin zukommt.

Die mitgetheilten Versuche habe ich in den Laboratorien der Landwirthschaftlichen Hochschule in Berlin (Sommer-Semester 1885) und der Technischen Hochschule in München (Winter-semester 1885/86) ausgeführt.

München, 18. April 1886.

ENDE.